

## Electrode combination, in particular for pH measurement, and process for making it

**Patent number:** DE3617479  
**Publication date:** 1987-11-26  
**Inventor:** RUSSEL THIMOTY H [DE]; HAAF DIETER [DE]  
**Applicant:** RUSSEL THIMOTY H [DE];; HAAF DIETER [DE]  
**Classification:**  
- **international:** G01N27/56  
- **European:** G01N27/30  
**Application number:** DE19863617479 19860523  
**Priority number(s):** DE19863617479 19860523

### Abstract of DE3617479

An electrode combination, in particular for pH measurement, for connection to an electrical measuring instrument with a measuring electrode and a reference electrode. Such electrode combinations are in most cases sensitive to fouling and not resistant to elevated temperatures and pressures nor to acidic or alkaline solutions. In the novel electrode combination, resistance to high pressures and temperatures and to the abovementioned solutions is achieved in such a way that the reference electrode is arranged in a sheath which surrounds the glass tube containing the measuring electrode and consists of a conductive plastic. The material provided for this sheath is, for example, a cured vinyl ester or polyethylene or polyvinyl chloride or epoxy resin, saturated with crystalline potassium chloride, in each case mixed with a conductive additive.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BLANK PAGE

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 3617479 A1

⑯ Int. Cl. 4:  
G 01 N 27/56

⑯ Aktenzeichen: P 36 17 479.3  
⑯ Anmeldetag: 23. 5. 86  
⑯ Offenlegungstag: 26. 11. 87



⑯ Anmelder:

Russel, Thimoty H., 6928 Helmstadt-Bargen, DE;  
Haaf, Dieter, 6924 Neckarbischofsheim, DE

⑯ Vertreter:

Heinen, F., Dipl.-Ing., 6900 Heidelberg

⑯ Erfinder:

gleich Anmelder

⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE-OS 30 36 354  
DE-OS 30 06 350  
DE-OS 19 63 525  
DE-OS 14 98 827

⑯ Einstabmeßkette, insbesondere für die pH-Wertmessung und Verfahren zu seiner Herstellung

Eine Einstabmeßkette, insbesondere für die pH-Messung zum Anschluß an ein elektrisches Meßgerät mit einer Meßelektrode und einer Referenzelektrode. Solche Meßketten sind meist empfindlich gegen Verschmutzungen und nicht beständig gegenüber höheren Temperaturen und Drücken sowie gegenüber sauren oder alkalischen Lösungen. Bei der neuen Meßkette wird eine Beständigkeit gegenüber hohen Drücken und Temperaturen sowie gegenüber den oben erwähnten Lösungen dadurch erreicht, daß die Referenzelektrode in einem, die Meßelektrode aufnehmenden Glasrohr umgebend, aus einem leitenden Kunststoff bestehenden Mantel angeordnet ist. Als Werkstoff für diesen Mantel ist z. B. ausgehärtetes, mit kristallinem Kaliumchlorid gesättigtes Vinyllester oder Polyäthylen oder Polyvinylchlorid oder Epoxyharz, jeweils gemischt mit einem leitenden Zusatz vorgesehen.

*VzP*

DE 3617479 A 1

DE 3617479 A 1

## Patentansprüche

1. Einstabmeßkette insbesondere für die pH-Wertmessung zum Anschluß an ein elektrisches Meßgerät mit einer Meßelektrode (11), welche in einem oben und unten verschlossenen Glasrohr (1), in welchem sich ein Elektrolyt befindet, angeordnet ist, wobei die Meßelektrode (11) und eine Referenzelektrode durch elektrische Verbindungen (12, 23) mit einem am oberen Ende des Glasrohres angebrachten elektrischen Anschluß verbunden sind, welche an ein elektrisches Meßgerät anschließbar sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Referenzelektrode (21) in einem, das Glasrohr (10) umgebenden, aus einem leitenden Kunststoff bestehenden Mantel (2) angeordnet ist.

2. Meßkette nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Werkstoff für den Mantel (2) ausgehärtetes, mit kristallinem Kaliumchlorid gesättigtes Vinylester oder Polyäthylen oder Polyvinylchlorid oder Epoxyharz jeweils gemischt mit einem leitenden Zusatz vorgesehen ist.

3. Meßkette nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als leitender Zusatz Kaliumchlorid, Natriumchlorid oder ein anderes Metallsalz oder Ruß oder Graphitpulver dient.

4. Meßkette nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Mantel (2) ringförmig ausgebildet ist und das im Querschnitt kreisförmige Glasrohr umgibt.

5. Meßkette nach Anspruch 1, 2, 3; oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Referenzelektrode ein innerhalb des Mantels (2) angeordnetes zweites Glasrohr (22) dient, dessen unteres Ende durch einen aus poröser Keramik bestehender Stopfen (25) verschlossen ist, und mit einem Elektrolyten gefüllt ist, und eine aus pulverisierten Silberchlorid bestehende, an die Ableitung angeschlossene Elektrode (26) aufweist.

6. Meßkette nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Elektrolyt im ersten Glasrohr (10) zum Gel eingedicktes Kaliumchlorid vorgesehen ist.

7. Meßkette nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Elektrolyt im zweiten Glasrohr (22) eine Mischung aus Silberchlorid und Kaliumchlorid vorgesehen ist.

8. Verfahren zur Herstellung einer Meßkette nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß um das Glasrohr (10) ein weiteres, an beiden Enden offenes Rohr größerer Durchmessers geschoben wird, der freie Raum am unteren Ende des weiteren Rohres zwischen den beiden Rohren durch einen Dichtring verschlossen wird, und nach Einbringen des Glasrohres (22) mit dem Elektrodenanschluß (23) eine Mischung aus mit kristallinem Kaliumchlorid gesättigten, flüssigen Vinylester eingefüllt wird, welche Mischung nach einiger Zeit aushärtet und daß nach erfolgtem Aushärten das weitere Rohr abgezogen wird.

9. Einstabmeßkette, insbesondere für die pH-Wertmessung zum Anschluß an ein elektrisches Meßgerät mit einer Meßelektrode, welche in einem oben und unten verschlossenen Glasrohr, in welchem sich ein Elektrolyt befindet, angeordnet ist, wobei eine Bezugselektrode und die Meßelektrode durch elektrische Verbindungen mit einem am oberen Ende des Glasrohres angebrachten elektrischen

5 Anschluß verbunden sind, welche an ein elektrisches Meßgerät anschließbar sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Referenzelektrode (21) in einem, das Glasrohr (10) umgebenden, aus Graphit bestehenden Mantel (2) angeordnet ist.

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf eine Einstabmeßkette, insbesondere für die pH-Wertmessung zum Anschluß an ein elektrisches Meßgerät mit einer Meßelektrode, welche in einem oben und unten verschlossenen Glasrohr, in welchem sich ein Elektrolyt befindet, angeordnet ist, wobei sich die Meßelektrode und eine Referenzelektrode durch elektrische Verbindungen mit einem am oberen Ende des Glasrohres angebrachten elektrischen Anschluß verbunden sind, welche an ein elektrisches Meßgerät anschließbar sind. Eine solche Einstabmeßkette ist z.B. in dem DE-GM 85 11 710 beschrieben.

Bei dieser bekannten Anordnung ist in einer in der unteren Partie des Glasrohres vorgesehenen Öffnung ein Diaphragma angeordnet. Die Referenzelektrode ist in einem getrennten, im Zwischenraum zwischen dem ersten Rohr und einem innerhalb des ersten Rohres angeordneten zweiten Rohr vorgesehenen weiteren Rohr angeordnet. Die beiden ersten Rohre sind mit verschiedenen Elektrolyten gefüllt. Zur Messung des pH-Wertes wird die Meßkette in das Meßmedium eingetaucht.

Durch das oben erwähnte Diaphragma wird ein elektrolytischer Kontakt zwischen dem Meßmedium und über den Elektrolyten im Glasrohr mit der Referenzelektrode hergestellt. Zwischen der Referenzelektrode und der Meßelektrode entsteht dadurch eine Potentialdifferenz, die je nach der Wasserstoffionenkonzentration einen kleineren oder größeren Wert annehmen kann, der über die oben erwähnten Ableitungen über einen Meßverstärker einem Anzeigegerät zugeführt wird, das in der Regel direkt in pH-Werten geeicht ist, und eine analoge oder digitale Anzeige aufweist.

Nachteilig ist bei der bekannten Anordnung nicht nur, daß das Diaphragma durch das Meßmedium verunreinigt und z.B. durch Schwebestoffe verstopft werden kann, wodurch die Funktionsfähigkeit der Meßkette beeinträchtigt wird, sondern auch, daß das Diaphragma bei höheren Temperaturen und Drücken z.B. durch Heissdampf in das Innere des Glasrohres gedrückt werden kann, und auch nicht gegen organische Lösungsmittel beständig ist.

Es ist daher die Aufgabe der Erfindung, eine Meßkette für die pH-Messung zu schaffen, welche bei höheren Drücken und auch bei Unterdruck ohne Beeinträchtigung der Betriebssicherheit betreibbar ist, und beständig gegenüber extrem saueren bzw. alkalischen Lösungen und den meisten organischen Substanzen ist.

Die Lösung der gestellten Aufgabe besteht bei der eingangs erwähnten Anordnung erfindungsgemäß darin, daß die Referenz-Elektrode in einem, das Glasrohr umgebenden, aus einem leitenden Kunststoff bestehenden Mantel angeordnet ist.

Als Werkstoff für diesen Mantel ist weiterhin erfindungsgemäß, ein aus ausgehärtetem, mit kristallinem Kaliumchlorid gesättigtem Vinylester oder Polyäthylen oder Polyvinylchlorid oder Epoxyharz, jeweils gemischt mit einem leitenden Zusatz vorgesehen.

Die Meßkette nach der Erfindung weist gegenüber bekannten Meßketten zahlreiche Vorteile auf, wie z.B.: Temperaturbeständigkeit auch bei extremen Werten (von  $-50^{\circ}$  bis  $+200^{\circ}\text{C}$ ) und ist mit Dampf sterilisierbar,

Beständigkeit gegenüber extrem saueren und alkali-schen Lösungen mit einem pH-Bereich von 0 bis 14, Druckbeständigkeit auch im Vakuum und Drucken bis 10 bar, Beständigkeit gegenüber den meisten organischen Substanzen, Stoßfestigkeit, Beständigkeit gegenüber Verschmutzungen und chemischen Reaktionen durch bzw. mit dem zu testenden Medium, Beständigkeit gegenüber Protein. Durch die Leitfähigkeit des Werkstoffes des Mantels besteht ein elektrischer Kontakt auf der gesamten Oberfläche des Mantels.

Weitere Details und Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen 3 bis 7 sowie aus der Zeichnung und der Beschreibung zu dem weiter unten beschriebenen Ausführungsbeispiel.

Die Herstellung der Meßkette nach der Erfindung kann erfindungsgemäß in der Weise erfolgen, daß auf das erste Glasrohr ein weiteres, oben und unten offenes Rohr größeren Durchmessers geschoben wird, der freie Raum am unteren Ende des Rohres zwischen den beiden Rohren durch einen Dichtring verschlossen wird, und in die obere Partie zwischen den beiden Rohren die Meßelektrode eingesetzt wird. Anschließend wird in den Zwischenraum zwischen den beiden Rohren eine Mischung aus mit kristallinem Kaliumchlorid gesättigtem, flüssigem Vinylester eingegossen. Diese Mischung härtet nach einiger Zeit aus und nach erfolgtem Aushärten kann das äußere Rohr abgezogen werden. Der Werkstoff des Mantels ist elektrisch leitend, so daß ein Kontakt mit der Meßflüssigkeit auf der gesamten Oberfläche erfolgt.

In der Zeichnung ist u.a. ein Ausführungsbeispiel der Erfindung dargestellt: Es zeigen

Fig. 1 einen Schnitt durch eine Meßkette bekannter Art,

Fig. 2 einen Schnitt durch eine Meßkette nach der Erfindung.

Bei der bekannten, in der Fig. 1 dargestellten Meßkette ist mit 1 das erste, mit einem Elektrolyten gefülltes Glasrohr, mit 10 ein konzentrisch zum ersten Glasrohr angeordnetes weiteres Glasrohr, das mit dem ersten Glasrohr 1 am unteren Ende dicht verschmolzen ist und mit 11 die Meßelektrode mit einer Verbindungsleitung 12 zu dem elektrischen Anschluß 4 bezeichnet. Weiter ist mit 21 die Referenz-Elektrode und mit 23 die Ableitung zum elektrischen Anschluß 4 bezeichnet. Das erste Rohr 1 weist in seiner unteren Partie eine Öffnung 19 auf, die durch ein poröses Keramikdiaphragma verschlossen ist.

Die in Fig. 2 dargestellte Meßkette nach der Erfindung weist ein mit einem Elektrolyten gefülltes Glasrohr 10 mit einer Meßelektrode 11 und einer elektrischen Ableitung 12 von dieser zu dem elektrischen Anschluß 4 auf. Das Glasrohr 1 weist zumindest an der unteren Partie einen Abschnitt auf, der elektrisch leitend ist und ist von einem aus einem leitenden porösen Kunststoff bestehenden Mantel 2 umgeben, in welchem die Referenzelektrode 21 eingegossen ist. Sie besteht aus einem zweiten Glasrohr 22, in welchem die Elektrode 26 angeordnet ist. Sie besteht aus pulverisiertem Silberchlorid und ist über eine Ableitung 23 mit dem elektrischen Anschluß 4 verbunden. In dem Rohr 22 befindet sich eine Mischung aus Silberchlorid und Kaliumchlorid.

16.12.86

Nummer:  
Int. Cl. 4:  
Anmeldetag:  
Offenlegungstag:

36 17 479  
G 01 N 27/56  
23. Mai 1986  
26. November 1987

3617479

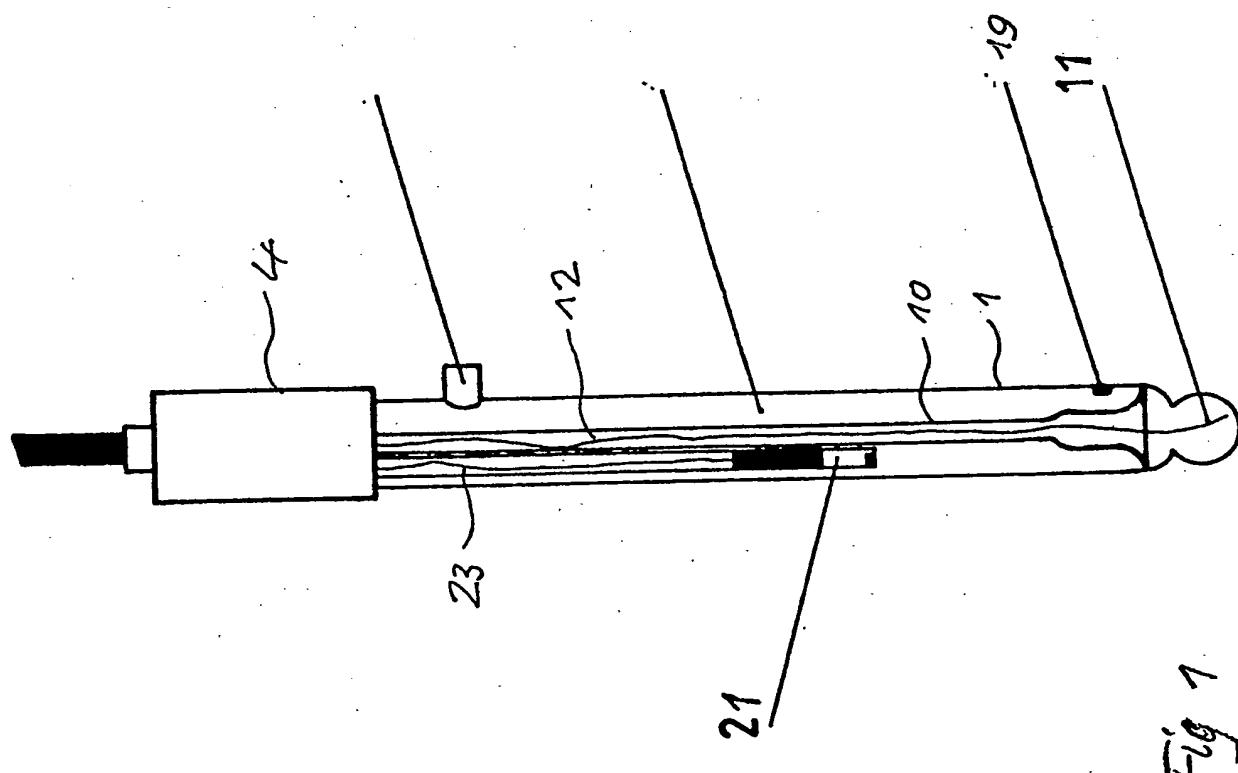
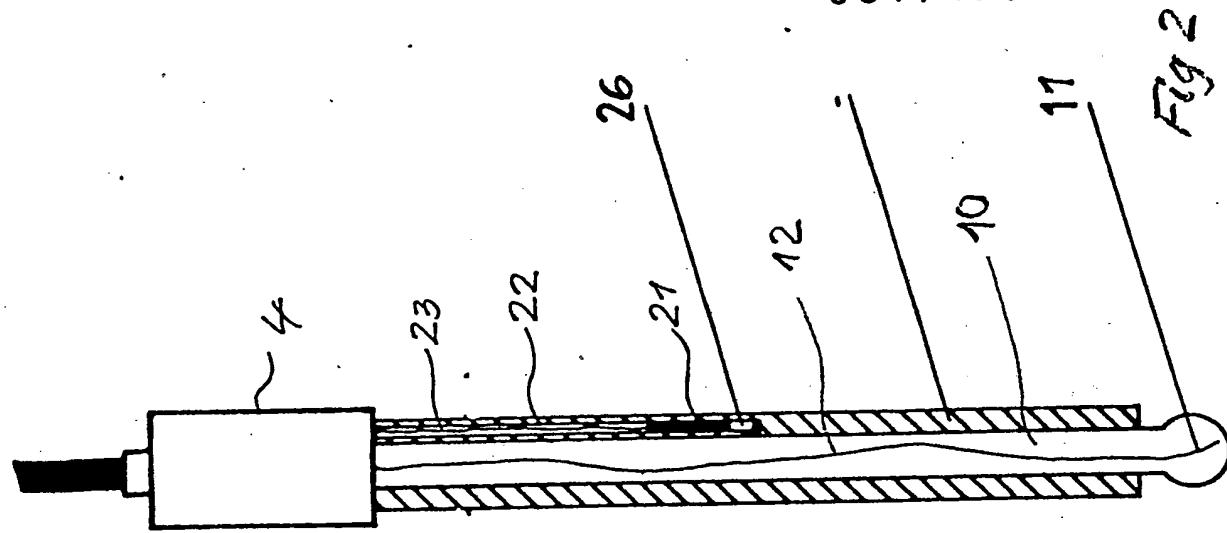


Fig. 1